

Flourine-containing copolymer composition

Patent Number: ☐ US6160053
Publication date: 2000-12-12
Inventor(s): ENOKIDA TAKASHI (JP); JIN JISHAN (JP); KANEGA JUN (JP); YAMADA OKIMASA (JP); YANAI YASUNORI (JP)
Applicant(s): NIPPON MEDTRON LTD (JP)
Requested Patent: ☐ DE19909574
Application Number: US19990258472 19990226
Priority Number (s): JP19980073130 19980306; JP19990008644 19990118
IPC Classification: C08L27/12
EC Classification: C08L27/16, C09K3/10D6
Equivalents: ☐ JP11315180

Abstract

A fluorine-containing copolymer composition comprising a fluorine-containing elastomer and a fluoro-resin, both having reaction sites capable of reacting with a common crosslinking agent gives crosslinking molding products having distinguished roll processability, moldability and mechanical strength, where crosslinking molding is carried out preferably by a peroxide crosslinking system or polyol crosslinking system, and the low temperature characteristics is considerably improved when the fluoro-resin has a softening point of not less than 120 DEG C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - l2



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 09 574 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 27/12

②① Aktenzeichen: 199 09 574.4
②② Anmeldetag: 4. 3. 99
④③ Offenlegungstag: 9. 9. 99

DE 199 09 574 A 1

③① Unionspriorität:

73130/98 06. 03. 98 JP
8644/99 18. 01. 99 JP

⑦① Anmelder:

Nippon Mektron, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑦② Erfinder:

Enokida, Takashi, Kitaibaraki, Ibaraki, JP; Yamada,
Okimasa, Kitaibaraki, Ibaraki, JP; Yanai, Yasunori,
Kitaibaraki, Ibaraki, JP; Kanega, Jun, Kitaibaraki,
Ibaraki, JP; Jin, Jishan, Kitaibaraki, Ibaraki, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung

⑤⑦ Eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung, die ein fluorhaltiges Elastomer und ein Fluorharz, die beide Reaktionsstellen bilden, welche fähig sind, mit einem üblichen Vernetzungsmittel zu reagieren, umfaßt, liefert Vernetzungsformprodukte, die hervorragende Walzenverarbeitbarkeit, Formbarkeit und mechanische Festigkeit haben, wobei ein Vernetzungsformen vorzugsweise mit einem Peroxid-Vernetzungssystem oder einem Polyol-Vernetzungssystem durchgeführt wird, und wobei die Tiefemperatur-Charakteristika beträchtlich verbessert sind, wenn das Fluorharz einen Erweichungspunkt von nicht weniger als 120°C hat.

DE 199 09 574 A 1

Beschreibung

1. Fachgebiet der Erfindung

- 5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung und insbesondere auf eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung, die ein fluorhaltiges Elastomer und ein Fluorharz umfaßt.

2. Stand der Technik

- 10 Fluorhaltige Elastomere haben hervorragende Wärmebeständigkeit Ölbeständigkeit chemische Beständigkeit, usw. und ihre Vulkanisationsformprodukte werden in großem Umfang als verschiedene Dichtungsmaterialien, z. B. Öldichtungen, O-Ringe, Manschettendichtungen, Flachdichtungen, usw. verwendet. Allerdings wird trotz derartiger ausgezeichnete Charakteristika von fluorhaltigen Elastomeren in den folgenden Punkten eine weitere Verbesserung verlangt.

15 (1) Walzenverarbeitbarkeit

- Im allgemeinen haben die fluorhaltigen Elastomere hinsichtlich der Walzenverarbeitbarkeit (Wickelbarkeit) und Formbarkeit keine zufriedenstellende Qualität. Zur Lösung des Problems schlägt die JP-B-2-40694 vor, dem fluorhaltigen Elastomer ein fluorhaltiges thermoplastisches Elastomer zuzusetzen. Dadurch kann ein nahezu zufriedenstellender Verbesserungseffekt erzielt werden. In JP-B-2-40694 werden das fluorhaltige Elastomer und das fluorhaltige thermoplastische Elastomer in einem Gewichtsverhältnis des ersteren zu dem letzteren von 30 : 70 (Beispiel 1), 50 : 50 (Beispiel 2) und 80 : 20 (Vergleichsbeispiel 2) verwendet; die auf diese Weise vorgeschlagene Zusammensetzung kann als Fluorkautschuk-Zusammensetzung, die das fluorhaltige thermoplastische Elastomer als Hauptkomponente enthält, angesehen werden.

- 25 Das fluorhaltige thermoplastische Elastomer zu diesem Zweck wird durch Multiblock-Polymerisation (JP-A-53-3495 und JP-B-61-49327) produziert und bringt somit das Problem hoher Produktionskosten mit sich. Der Zusammensetzungsbereich der offenbarten Multiblock-Polymere verursacht unvermeidlich eine höhere Härte der Vernetzungsformprodukte (in dieser Beschreibung wird die Härte nicht erwähnt), eine Begrenzung des Mischungsanteils eines verstärkenden Füllstoffs, usw.; dadurch wird der Freiheitsgrad der Mischungsplanung eingeschränkt.

30 (2) Mechanische Festigkeit

- Im allgemeinen hat das fluorhaltige Elastomer eine im wesentlichen zufriedenstellende Zugfestigkeit (normalerweise Reißfestigkeit), allerdings ist seine Zugfestigkeit bei der Dehnung von 100%, der die ungefähre Festigkeit im praktischen Gebrauch wiedergibt, nicht immer zufriedenstellend.

- 35 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer fluorhaltigen Copolymer-Zusammensetzung, die fähig ist, Vernetzungsformprodukte zu liefern, die hervorragende Walzenverarbeitbarkeit, Formbarkeit und hervorragende mechanische Festigkeit haben.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung kann durch eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung gelöst werden, die ein fluorhaltiges Elastomer und ein Fluorharz umfaßt, die jeweils Reaktionsstellen zur Reaktion mit einem üblichen Vernetzungsmittel aufweisen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

- 45 Fluorhaltige Elastomere zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind elastische Polymere, die Fluoratome im Molekül enthalten. Alle bekannten Fluorelastomere einschließlich Copolymere aus mindestens einem Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenfluorid (VdF) und Tetrafluorethylen (TFE), mit mindestens einem Monomeren, das fähig ist, fluorhaltige Polymere elastisch zu machen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexafluorpropen (HFP), Chlortrifluorethylen (CTFE), Perfluor(niederalkylvinylether) (FAVE) und Propylen (P), können eingesetzt werden.

- 50 Typischerweise umfassen die fluorhaltigen Elastomere VdF-HFP-Copolymer, VdF-TFE-HFP-Terpolymer, VdF-FAVE-Copolymer, VdF-TFE-FAVE-Terpolymer, VdF-CTFE-Copolymer, VdF-TFE-CTFE-Terpolymer, TFE-P-Copolymer, TFE-VdF-P-Terpolymer, TFE-FAVE-Copolymer, usw. Perfluor (methylvinylether) wird vorzugsweise als FAVE verwendet. Diese Copolymere oder Terpolymere können auch verwendet werden, wenn sie außerdem mit Ethylen, Alkylvinylether oder dgl. copolymerisiert sind.

- 55 Die Reaktionsstellen, die zur Reaktion mit einem Vernetzungsmittel in diese fluorhaltigen Elastomere eingeführt sind, hängen davon ab, welches Vernetzungssystem gewählt werden soll. Das Vernetzungssystem kann unter bekannten Systemen wie z. B. Peroxid-Vernetzungssystem, Polyol-Vernetzungssystem, Amin-Vernetzungssystem, Isocyanat-Vernetzungssystem, Epoxy-Vernetzungssystem, usw. ausgewählt werden; es ist vorteilhaft, ein Peroxid-Vernetzungssystem oder eine Polyol-Vernetzungssystem zu verwenden.

- 60 Wenn das Peroxid-Vernetzungssystem gewählt werden soll, ist es notwendig, daß die fluorhaltigen Elastomere mit funktionellen Gruppen wie Jod-Gruppen, Brom-Gruppen, Peroxy-Gruppen, ungesättigten Gruppen usw. kombiniert werden. Wegen der Einfachheit der Einführung der funktionellen Gruppen ist es bevorzugt, mindestens eine der Gruppen, Jod-Gruppen und Brom-Gruppen auszuwählen.

- 65 Die Einführung von Jod- und Brom-Gruppen kann bei Koexistenz einer Jod- und Brom-enthaltenden Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:

InBrmR

worin R eine Fluorkohlenwasserstoff-Gruppe, eine Chlorfluorkohlenwasserstoff-Gruppe, eine Chlorkohlenwasserstoff-Gruppe oder eine Kohlenwasserstoff-Gruppe jeweils mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und n und m jeweils 1 oder 2 sind, im Reaktionssystem während der Produktion des fluorhaltigen Elastomers durch Copolymerisationsreaktion erfolgen. Eine solche Jod- und Brom-Verbindung umfaßt gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Verbindungen, worin n und m jeweils vorzugsweise 1 ist.

Die lineare Jod- und Brom-enthaltende Verbindung umfaßt z. B. 1-Brom-2-jodtetrafluorethan, 1-Brom-3-jodperfluorpropan, 1-Brom-4-jodperfluorbutan, 2-Brom-3-jodperfluorbutan, 1-Brom-2-jodperfluor-(2-methylpropan), Monobrommonojodperfluorcyclobutan, Monobrommonojodperfluorpentan, Monobrommonojodperfluor-n-octan, Monobrommonojodperfluorcyclohexan, 1-Brom-1-jod-2-chlorperfluorethan, 1-Brom-2-jod-2-chlorperfluorethan, 1-Jod-2-brom-2-chlorperfluorethan, 1,1-Dibrom-2-jodperfluorethan, 1,2-Dibrom-2-jodperfluorethan, 1,2-Dijod-2-bromperfluorethan, 1-Brom-2-jod-1,2,2-trifluorethan, 1-Jod-2-brom-1,2,2-trifluorethan, 1-Brom-2-jod-1,1-difluorethan, 1-Jod-2-brom-1,1-difluorethan, 1-Brom-2-jod-1-fluorethan, 1-Jod-2-brom-1-fluorethan, 1-Brom-2-jod-1,1,3,3,3-pentafluorpropan, 1-Jod-2-brom-1,1,3,3,3-pentafluorpropan, 1-Brom-2-jod-3,3,4,4,4-pentafluorbutan, 1-Jod-2-brom-3,3,4,4,4-pentafluorbutan, 1,4-Dibrom-2-jodperfluorbutan, 2,4-Dibrom-1-jodperfluorbutan, 1,4-Dijod-2-bromperfluorbutan, 1,4-Dibrom-2-jod-3,3,4,4-tetrafluorbutan, 1,4-Dijod-2-brom-3,3,4,4-tetrafluorbutan, 1,1-Dibrom-2,4-dijodperfluorbutan, 1-Brom-2-jod-1-chlorethan, 1-Jod-2-brom-1-chlorethan, 1-Brom-2-jod-2-chlorethan, 1-Brom-2-jod-1,1-dichlorethan, 1,3-Dibrom-2-jodperfluorpropan, 2,3-Dibrom-2-jodperfluorpropan, 1,3-Dijod-2-bromperfluorpropan, 1-Brom-2-jodethan, 1-Brom-2-jodpropan, 1-Jod-2-brompropan, 1-Brom-2-jodbutan, 1-Jod-2-brombutan, 1-Brom-2-jod-2-trifluormethyl-3,3,3-trifluorpropan, 1-Jod-2-brom-2-trifluormethyl-3,3,3-trifluorpropan, 1-Brom-2-jod-2-phenylperfluorethan, 1-Jod-2-brom-2-phenylperfluorethan, 3-Brom-4-jodperfluorbuten-1, 3-Jod-4-brom-perfluorbuten-1, 1-Brom-4-jodperfluorbuten-1, 1-Jod-4-bromperfluorbuten-1, 3-Brom-4-jod-3,4,4-trifluorbuten-1, 4-Brom-3-jod-3,4,4-trifluorbuten-1, 3-Brom-4-jod-1, 1,2-trifluorbuten-1, 4-Brom-5-jodperfluorpenten-1, 4-Jod-5-bromperfluorpenten-1, 4-Brom-5-jod-1,1,2-trifluorpenten-1, 4-Jod-5-brom-1,1,2-trifluorpenten-1, 1-Brom-2-jodperfluorethylperfluormethylether, 1-Brom-2-jodperfluorethylperfluorethylether, 1-Brom-2-jodperfluorethylperfluorpropylether, 2-Brom-3-jodperfluorpropylperfluorvinylether, 1-Brom-2-jodperfluorethylperfluorvinylether, 1-Brom-2-jodperfluorethylperfluorallylether, 1-Brom-2-jodperfluorethylmethylether, 1-Jod-2-bromperfluorethylmethylether, 1-Jod-2-bromethylethylether, 1-Brom-2-jodethyl-2-chlorethylether usw. Diese Jod und Brom enthaltenden Verbindungen können nach einem geeigneten bekannten Verfahren hergestellt werden; ein fluorhaltiges Monobrommonojod-Olefin kann z. B. erhalten werden, indem ein fluorhaltiges Olefin mit einem Jodbromid reagiert gelassen wird.

Die aromatische Jod- und Brom-enthaltende Verbindung umfaßt z. B. Benzole, die eine Substituenten-Gruppe haben, z. B. 1-Jod-2-brom, 1-Jod-3-brom, 1-Jod-4-brom, 3, 5-Dibrom-1-jod, 3,5-Dijod-1-brom, 1-(2-Jodethyl)-4-(2-bromethyl), 1-(2-Jodethyl)-3-(2-bromethyl), 1-(2-Jodethyl)-4-(2-bromethyl), 3,5-Bis(2-bromethyl)-1-(2-jodethyl), 3,5-Bis(2-jodethyl)-1-(2-bromethyl), 1-(3-Jodpropyl)-2-(3-brompropyl), 1-(3-Jodpropyl)-3-(3-brompropyl), 1-(3-Jodpropyl)-4-(3-brompropyl), 3,5-Bis(3-brompropyl)-1-(3-jodpropyl), 1-(4-Jodbutyl)-3-(4-brombutyl), 1-(4-Jodbutyl)-4-(4-brombutyl), 3,5-Bis(4-jodbutyl)-1-(4-brombutyl), 1-(2-Jodethyl)-3-(3-brompropyl), 1-(3-Jodpropyl)-3-(4-brombutyl), 3,5-Bis(3-brompropyl)-1-(2-jodethyl), 1-Jod-(2-bromethyl), 1-Jod-3-(3-brompropyl), 1,3-Dijod-5-(2-bromethyl), 1,3-Dijod-5-(3-brompropyl), 1-Brom-3-(2-jodethyl), 1-Brom-3-(3-jodpropyl), 1,3-Dibrom-5-(2-jodethyl), 1,3-Dibrom-5-(3-jodpropyl) usw. und Perfluorbenzole, die einen Substituenten-Gruppe haben, z. B. 1-Jod-2-brom, 1-Jod-3-brom, 1-Jod-4-brom, 3, 5-Dibrom-1-jod, 3,5-Dijod-1-brom, usw.

Die Einführung der Jod-Gruppe kann bei gleichzeitigem Vorliegen einer gesättigten oder ungesättigten jodhaltigen Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:

RIn

worin R eine Fluorkohlenwasserstoff-Gruppe, eine Chlorfluorkohlenwasserstoff-Gruppe, eine Chlorkohlenwasserstoff-Gruppe oder eine Kohlenwasserstoff-Gruppe, die jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatome hat, und n 1 oder 2 ist, im Reaktionssystem während der Produktion des fluorhaltigen Elastomers durch Copolymerisationsreaktion durchgeführt werden.

Die gesättigte jodhaltige Verbindung, die durch die vorstehende allgemeine Formel dargestellt wird, umfaßt z. B. 1,2-Dijodperfluorethan, 1,3-Dijodperfluorpropan, 1,4-Dijodperfluorbutan, 1,6-Dijodperfluorhexan, 1,8-Dijodperfluoroctan, usw., wobei vorteilhafterweise 1,4-Dijodperfluorbutan eingesetzt wird. Die ungesättigte jodhaltige Verbindung umfaßt z. B. Jodtrifluorethylen, 1-Jod-2,2-difluorethylen, Perfluor(2-jodethylvinylether), usw.

Eine Einführung der Brom-Gruppe kann bei gleichzeitigem Vorliegen einer gesättigten oder ungesättigten bromhaltigen fluorierten Verbindung im Reaktionssystem während der Produktion des fluorhaltigen Elastomers durch Copolymerisationsreaktion erfolgen. Diese bromhaltigen fluorierten Verbindungen können außerdem im Molekül ein Chloratom enthalten.

Eine solche bromhaltige fluorierte Verbindung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfaßt z. B. gesättigte aliphatische Verbindungen, die 2 bis 10 Kohlenstoffatome haben, z. B. 1,2-Dibrom-1-fluorethan, 1,2-Dibrom-1,1-difluorethan, 1,2-Dibrom-1,1,2-trifluorethan, 1,2-Dibrom-1-chlortrifluorethan, 2,3-Dibrom-1,1,1-trifluorpropan, 1,2-Dibromhexafluorpropan, 1,2-Dibromperfluorbutan, 1,4-Dibromperfluorbutan, 1,4-Dibrom-2-chlor-1,1,2-trifluorbutan, 1,6-Dibromhexafluorhexan usw.; ungesättigte aliphatische Verbindungen, z. B. 2-Brom-1,1-difluorethylen, 1,1-Dibromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen, 4-Brom-1,1,2-trifluorbuten-1, 4-Brom-3-chlor-3,4,4-trifluorbuten-1, usw.; oder aromatische Verbindungen, z. B. 1,2-Dibrom-3,5-difluorbenzol, 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol, 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol, 2,4-Dibrom-1-fluorbenzol, 1,3-Dibrom-5-fluorbenzol, 1,4-Dibrom-2-fluorbenzol, 1,2-Dibromperfluorbenzol, 1,3-Dibromperfluorbenzol, 1,4-Dibromperfluorbenzol usw.

Diese eine Jod-Gruppe und/oder Brom-Gruppe enthaltenden Verbindungen können allein oder in Kombination aus mindestens zwei der genannten eingesetzt werden; die Auswahl hängt von den Vernetzungsbedingungen zum Vernetzungsformen eines Gemisches, das das fluorhaltige Elastomer und ein Fluorharz enthält, oder den Reaktivitäten dieser

Verbindungen ab.

Im Fall der Auswahl eines Polyol-Vernetzungssystems ist es notwendig, daß das fluorhaltige Elastomer Reaktionsstellen hat, die fähig sind, durch Dehydrofluorierungsreaktion intramolekulare Doppelbindungen zu bilden. Solche Reaktionsstellen sind $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ [HFP-VdF-Sequenz]-bindungen, die durch Dehydrofluorierungsreaktion $-\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-\text{CF}_2$ -Bindungen bilden können.

Das Molekulargewicht des zu verwendenden Elastomers hängt von der Verarbeitbarkeit oder den mechanischen Eigenschaften der fluorhaltigen Copolymer-Zusammensetzung ab. Die Lösungsviskosität η sp/c als Index des Molekulargewichts ist wünschenswerterweise etwa 0,3 bis etwa 1,5 dl/g, vorzugsweise etwa 0,4 bis etwa 1,3 dl/g.

Um ein fluorhaltiges Elastomer mit einem Molekulargewicht, das einem solchen Bereich der Lösungsviskosität entspricht, kann ein Kettentransferagens wie Ethylmalonat, Aceton, Isopropanol, usw., wenn erforderlich, während der Polymerisationsreaktion verwendet werden; allerdings ist es im Fall einer Verwendung einer jod- und bromhaltigen Verbindung mit Kettentransferwirkung per se nicht notwendig, ein solches Kettentransferagens, außer in speziellen Fällen, zu verwenden.

Die Copolymerisation zur Herstellung eines fluorhaltigen Elastomers kann nach einem beliebigen Polymerisationsverfahren, z. B. Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Lösungspolymerisation, Massepolymerisation, usw. durchgeführt werden. Unter den Gesichtspunkten eines erhöhten Polymerisationsgrads und der Wirtschaftlichkeit ist vor allem die Emulsionspolymerisation vorteilhaft. Die Emulsionspolymerisation kann im allgemeinen bei einem Druck von etwa 0 bis etwa 100 kg/cm² Meßdruck, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 50 kg/cm² Meßdruck und einer Temperatur von etwa 0° bis etwa 100°C, vorzugsweise etwa 20° bis etwa 80°C unter Verwendung eines wasserlöslichen anorganischen Peroxids, z. B. Ammoniumpersulfat, usw., oder eines Redoxsystems, das das wasserlösliche anorganische Peroxid und ein Reduktionsmittel als Katalysator enthält, und Ammoniumperfluorooctanoat, Ammoniumperfluorheptanoat, Ammoniumperfluornonanoat, usw. und deren Gemische, vorzugsweise Ammoniumperfluorooctanoat als Emulgator durchgeführt werden. Zur Einstellung des pH im Polymerisationssystem kann es möglich sein, eine elektrolytische Substanz mit Pufferwirkung, z. B. Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, KH₂PO₄, usw. oder Natriumhydroxid zu verwenden.

Fluorharze zum Vermischen mit dem fluorhaltigen Elastomer sind Polymere, die Fluoratome im Molekül haben und einen Erweichungspunkt von nicht weniger als Raumtemperatur, vorzugsweise nicht weniger als 120°C, besonders bevorzugt nicht weniger als 140°C aufweisen und die außerdem Reaktionsstellen zur Reaktion mit dem üblichen Vernetzungsmittel an das fluorhaltige Elastomer haben. Im Fall einer Verwendung von Fluorharz mit einem Erweichungspunkt von nicht weniger als 120°C können nicht nur die Verarbeitbarkeit und der Normalzustand der physikalischen Eigenschaften verbessert werden, sondern es können auch die Niedrigtemperatur-Charakteristika, insbesondere der TR-70-Wert beträchtlich verbessert werden.

Im Fall der Auswahl eines Polyol-Vernetzungssystems ist es wie im Fall des fluorhaltigen Elastomers notwendig, daß das Fluorharz Reaktionsstellen hat, die fähig sind, eine Dehydrofluorierung im Molekül durchzumachen. Es können vorzugsweise VdF-HFP-Copolymere, VdF-TFE-HFP-Terpolymere, usw. verwendet werden. Im Fall von beispielsweise VdF-HFP-Copolymeren ist es unter dem Gesichtspunkt der Vernetzungsrate wünschenswert, daß der Copolymerisationsanteil an HFP im Copolymer etwa 1 bis etwa 10 Mol-%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5 Mol-% ist.

Im Fall der Auswahl eines Peroxid-Vernetzungssystems ist der Grad der Freiheit der Auswahl vergrößert und es kann ein beliebiges Polymer als Fluorharz verwendet werden. Es können z. B. Polymere mit einem Erweichungspunkt von nicht weniger als Raumtemperatur, TFE-Homopolymer, TFE-HFP-Copolymer, TFE-FAVE-Copolymer, CTFE-Homopolymer, VdF-Homopolymer, VF-(Vinylfluorid)-Homopolymer, E(Ethylen)-TFE-Copolymer, E-CTFE-Copolymer, VdF-HFP-Copolymer, VdF-TFE-HFP-Terpolymer, VdF-FAVE-Copolymer, VdF-CTFE-Copolymer usw. verwendet werden.

Die Einführung von Peroxid-vernetzbaaren Reaktionsstellen in ein solches Fluorharz, das einen Erweichungspunkt von nicht weniger als Raumtemperatur hat, kann bei gemeinsamen Vorliegen mindestens einer der oben genannten Jod und Brom enthaltenden Verbindungen InBrmR und/oder der oben genannten Jod enthaltenden Verbindung RIn im Reaktionssystem während der Polymerisationsreaktion zur Herstellung des Fluorharzes durchgeführt werden.

Die Polymerisationsreaktion zum Erhalt des Fluorharzes kann vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation ausgeführt werden, ebenso wie im Fall der Herstellung des fluorhaltigen Elastomers. Wie aus der Lösungsviskosität η sp/c als Index für das Molekulargewicht des resultierenden Fluorharzes, die etwa 0,4 bis etwa 3 dl/g, vorzugsweise etwa 0,7 bis etwa 2,5 dl/g ist, hervorgeht, ist der nachteilige Effekt auf die Verarbeitbarkeit trotz des hohen Molekulargewichts geringer als im Fall des fluorhaltigen Elastomers, und unter dem Gesichtspunkt der mechanischen Eigenschaften ist es vorteilhaft, daß das Molekulargewicht geeigneterweise höher ist.

Wie später beschrieben werden wird, ist es vorteilhaft, eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung durch das sogenannte Latex-Mischungsverfahren des Vermischens eines wäßrigen Latex von fluorhaltigem Elastomer mit einem wäßrigen Latex von Fluorharz herzustellen.

Das fluorhaltige Elastomer und das Fluorharz werden im Gewichtsverhältnis des ersteren zu dem letzteren von etwa 95 bis etwa 55 Gew.-% zu etwa 5 bis etwa 45 Gew.-%, vorzugsweise etwa 90 bis etwa 60 Gew.-% zu etwa 10 bis etwa 40 Gew.-%, wobei die Summe 100% ist, vermischt. Wenn das Fluorharz in einem Verhältnis von weniger als etwa 5% zugemischt wird, ist der Effekt des fluorhaltigen Elastomers auf die Verbesserung der physikalischen Eigenschaften gering, wohingegen wenn es in einem Verhältnis von mehr als 45% zugemischt wird, die Härte der Vernetzungsformprodukte erhöht sein wird, obgleich nicht einem so beachtlichen Grad wie im oben genannten Fall der JP-B-2-40694; außerdem ist der Freiheitsgrad bei der Mischungsplanung in ungünstiger Weise verringert.

Die Herstellung von Mischungen kann durchgeführt werden, indem das fluorhaltige Elastomer mit dem Fluorharz, jedes getrennt in festem Zustand, vermischt und geknetet wird, wobei eine Mischwalze, ein Kneter, ein Banbury-Mischer, usw. verwendet werden; allerdings ist es vorteilhafter, einen wäßrigen Latex von fluorhaltigem Elastomer mit einem Latex von Fluorharz, wobei beide Latizes durch Emulsionspolymerisation erhalten werden, in einem solchen Mischungsverhältnis zu vermischen, daß der gewünschte Feststoffanteil erhalten wird, worauf sich eine Koagulation, ein Waschen und Trocknen anschließen, da (a) ein Durchgang der Koagulation, des Waschens und des Trocknens genug ist, (b) die

Mischungszeit kurz ist, und (c) die Dispergierbarkeit von fluorhaltigem Elastomer in dem Fluorharz erhöht werden kann, usw. Eine Koagulation der wäßrigen Latex-Mischung kann durchgeführt werden, indem die wäßrige Latex-Mischung tropfenweise in eine wäßrige Lösung eines Salzes, z. B. Calciumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumaluminat, usw. gegeben wird.

Ein Vernetzungsformen der Mischung aus fluorhaltigem Elastomer und Fluorharz kann durch ein Vernetzungsmittel, das dem Typ der Reaktionsstellen, die in diese zwei fluorhaltigen Polymere eingeführt wurden, entspricht, durchgeführt werden.

Wenn das fluorhaltige Elastomer und das Fluorharz jeweils Jod-Gruppen, die im Verhältnis von etwa 0,005 bis etwa 0,050 m mol/g Polymer, vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 0,04 m mol/g Polymer eingeführt sind, oder Brom-Gruppen, die in einem Anteil von etwa 0,005 bis etwa 0,050 m mol/g Polymer, vorzugsweise etwa 0,01 bis 0,04 m mol/g Polymer zusammen mit einem solchen Anteil der Jod-Gruppen eingeführt sind, enthalten, wird ein organisches Peroxid als Vernetzungsmittel verwendet.

Das organische Peroxid zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfaßt z. B. 2,5-Dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexin-3, Benzoylperoxid, Bis(2,5-dichlorbenzoyl)peroxid, Dicumylperoxid, Di-t-butylperoxid, t-Butylcumylperoxid, t-Butylperoxybenzol, 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroxyperoxid, α,α' -Bis(t-butylperoxy)-p-diisopropylbenzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan, t-Butylperoxyisopropylcarbonat usw.

Zusammen mit diesen organischen Peroxiden wird bei Bedarf vorzugsweise eine polyfunktionelle ungesättigte Verbindung, z. B. Tri(meth)allylisocyanurat, Triallyltrimellitat, N,N'-m-Phenylbismaleinimid, Diallylphthalat, Tris(diallylamin)-s-triazin, Triallylphosphit, 1,2-Polybutadien, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, usw. als Co-Vernetzungsmittel eingesetzt.

Die vorstehend genannten Komponenten, die in das Peroxid-Vernetzungssystem einzumischen sind, werden, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Mischung, in den folgenden Anteilen eingesetzt, d. h. etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-Teile, vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 5 Gew.-Teile für das organische Peroxid und etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-Teile, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-Teile für das Co-Vernetzungsmittel.

Wenn ein Polyol-Vernetzungssystem zum Vernetzungsformen der Mischung verwendet wird, werden aromatische Polyhydroxy-Verbindungen wie z. B. 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan-[bisphenol A], 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)perfluorpropan-[bisphenol AF], Hydrochinon, Katechol, Resoranol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan, usw. oder ihre Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze als Vernetzungsmittel, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Mischung, in einem Anteil von etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-Teile, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5 Gew.-Teile als Vernetzungsmittel eingesetzt.

Wenn die aromatischen Polyhydroxy-Verbindungen (Metallsalze) als Vernetzungsmittel verwendet werden, werden vorzugsweise zusammen damit verschiedene quaternäre Ammoniumsalze oder quaternäre Phosphoniumsalze in einem Anteil von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-Teilen vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Mischung, eingesetzt.

Außer dem Vernetzungssystem, das die vorstehend genannten jeweiligen Komponenten umfaßt, wird ein Säureakzeptor, z. B. Oxide oder Hydroxide von zweiwertigen Metallen, beispielsweise ZnO, CaO, Ca(OH)₂, MgO, PbO, usw., synthetisches Hydrotalcit, usw. in einem Anteil von etwa 1 bis etwa 20 Gew.-Teile, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 15 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Mischung, verwendet.

Darüber hinaus kann der Mischung in geeigneterweise ein Füllstoff, z. B. Ruß, Siliciumdioxid, Graphit, Ton, Talk, Diatomeenerde, Bariumsulfat, Titanoxid, Wollastonit, usw. oder ein Verstärkungsmittel, ein Gleitmittel, ein Verarbeitungshilfsmittel, ein Pigment, usw. zugemischt sein.

Die vorstehend genannten jeweiligen Komponenten werden unter Verwendung einer Mischwalze, eines Kneters, eines Banbury-Mischers usw. unter Herstellung einer Zusammensetzung geknetet. Die auf diese Weise hergestellte Zusammensetzung wird für etwa 0,5 bis etwa 10 min durch eine Preßformmaschine unter Durchführung eines Vernetzungsformens auf etwa 150 bis etwa 220°C erhitzt, und wenn erforderlich wird sie einer zweiten Vernetzung bei etwa 150 bis 250°C für etwa 1 bis etwa 20 h unterworfen.

Die vorliegende fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung kann Vernetzungsformprodukte mit hervorragender Verarbeitbarkeit und hervorragender physikalischer Eigenschaften im Normalzustand liefern, indem nur ein fluorhaltiges Elastomer und ein Fluorharz, die jeweils Reaktionsstellen haben, die mit einem üblichen Vernetzungsmittel reaktionsfähig sind, vermischt werden. Im Fall einer Verwendung eines Fluorharzes mit einem Erweichungspunkt von nicht weniger als 120°C können die Niedrigtemperatur-Charakteristika, insbesondere der TR-70-Wert gleichzeitig beträchtlich verbessert werden.

Darüber hinaus können die Produktionskosten im Vergleich zu Verfahren zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften durch Pfropfpolymerisation oder Blockcopolymerisation stark reduziert werden.

BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von Referenzbeispielen, Beispielen und Vergleichsbeispiel detailliert beschrieben.

REFERENZBEISPIEL 1

10 g Ammoniumperfluorooctanoat, 2 g Natriumhydroxid (zur pH-Einstellung) und 5 l entionisiertes Wasser wurden in einen Autoklaven (Nettokapazität: 10 l) gefüllt, dann wurde der Innenraum des Autoklaven gründlich mit Stickstoffgas gespült. Dann wurden 14,98 g 1,4-Dijodperfluorbutan unter Druck zugesetzt.

Danach wurde ein Gasgemisch, das aus den folgenden Komponenten bestand, eingeleitet, bis der Innendruck

20 kg/cm² Meßdruck erreicht hatte; die Innentemperatur wurde auf 70°C erhöht.

	Vinylidenfluorid [VdF]	22 Mol-%
	Tetrafluorethylen [TFE]	8 Mol-%
5	Hexafluorpropen [HFP]	70 Mol-%

Dann wurde eine wäßrige Polymerisationsinitiator-Lösung, die 5 g Ammoniumpersulfat in 150 ml Wasser enthielt, dem Autoklaven unter Druck zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren, wobei der Innendruck 32 kg/cm² Meßdruck war. Jedesmal wenn der Innendruck auf 29 kg/cm² Meßdruck fiel, wurde ein Gasgemisch von VdF/HFP/TFE (Molverhältnis = 47 : 34 : 19) unter Druck als zusätzliches Gas eingeleitet, bis der Innendruck 30 kg/cm² Meßdruck erreichte. Die Einleitung des zusätzlichen Gases wurde wiederholt, bis die Feststoffkonzentration des gebildeten Latex 25 Gew.-% erreichte. Als die Feststoffkonzentration die gewünschten 25 Gew.-% erreicht hatte, wurde nicht-umgesetztes Gas unverzüglich aus dem Autoklaven gespült, um die Reaktion abubrechen.

Ein Teil des resultierenden wäßrigen Latex wurde mit einer wäßrigen 5-Gew.-%igen Kaliumalaun-Lösung vermischt, um das gebildete Terpolymer auszufällen, worauf Waschen mit Wasser und Trocknen folgte. 1685 g (Polymerisationsrate: 50%) des resultierenden fluorhaltigen Terpolymer-Elastomers wurden unter Bestimmung der Copolymer-Zusammensetzung (durch ¹⁹F-NMR), des Jodgehalts (durch Elementaranalyse) und der Lösungsviskosität η sp/c [spezifische Viskosität einer 1-gew.-%igen Lösung in Methylethylketon (MEK) bei 35°C] gemessen. Die Ausbeute ist die Menge an isoliertem wäßrigem Latex, wenn die Gesamtmenge des wäßrigen Latex einem Aussalzen unterworfen wird und die Polymerisationsrate auf der Basis der Ausbeute errechnet wird. Dasselbe Prinzip wie oben wird bei allen folgenden Referenzbeispielen angewendet.

REFERENZBEISPIEL 2

Das Verfahren von Referenzbeispiel 1 wurde wiederholt, außer daß 10,13 g 1-Brom-2-jodtetrafluorethan anstelle von 1,4-Dijodperfluorbutan verwendet wurden. Das resultierende fluorhaltige Terpolymer-Elastomer wurde auch zur Bestimmung des Bromgehalts (durch Elementaranalyse) zusammen mit dem Jodgehalt untersucht.

REFERENZBEISPIEL 3

Das Verfahren von Referenzbeispiel 1 wurde wiederholt, außer daß 10,0 g Ethylmalonat anstelle von 1,4-Dijodperfluorbutan verwendet wurden.

REFERENZBEISPIEL 4

10 g Ammoniumperfluorooctanoat, 2 g Natriumhydroxid und 5 l entionisiertes Wasser wurden in einen Autoklaven (Nettokapazität: 10 l) gefüllt, dann wurde der Innenraum des Autoklaven gründlich mit Stickstoffgas gespült. Danach wurden 2,0 g Ethylmalonat unter Druck zugesetzt.

Danach wurde ein Gasgemisch, das aus den folgenden Komponenten bestand, eingeleitet, bis der Innendruck 20 kg/cm² Meßdruck erreicht hatte, die Innentemperatur wurde auf 80°C erhöht.

	Vinylidenfluorid [VdF]	70 Mol-%
45	Hexafluorpropen [HFP]	30 Mol-%

Dann wurde eine wäßrige Polymerisationsinitiator-Lösung, die 5 g Ammoniumpersulfat in 150 ml Wasser enthielt, unter Druck zu dem Autoklaven gegeben, um eine Polymerisationsreaktion zu initiieren, wobei der Innendruck 33 kg/cm² Meßdruck war. Jedesmal wenn der Innendruck auf 29 kg/cm² gesunken war, wurde ein Gasgemisch aus VdF/HFP (Molverhältnis = 78 : 22) unter Druck als zusätzliches Gas eingeleitet, bis der Innendruck 30 kg/cm² Meßdruck erreicht hatte. Die Einleitung des zusätzlichen Gases wurde wiederholt, bis die Feststoffkonzentration des gebildeten Latex 30 Gew.-% erreicht hatte. Als die Feststoffkonzentration die gewünschten 30 Gew.-% erreicht hatte, wurde nicht-umgesetztes Gas unverzüglich aus dem Autoklaven gespült, um die Reaktion abubrechen.

Ein Teil des resultierenden wäßrigen Latex wurde mit einer wäßrigen 5-gew.-%igen Kaliumalaun-Lösung vermischt, um das gebildete Copolymer auszufällen, worauf Waschen mit Wasser und Trocknen folgte. 2188 g (Polymerisationsrate: 85%) des resultierenden fluorhaltigen Copolymer-Elastomers wurden unter Bestimmung der Copolymer-Zusammensetzung und der Lösungsviskosität η sp/c wie in Referenzbeispiel 1 untersucht.

Copolymer-Zusammensetzung, Jodgehalt (und Bromgehalt) und Lösungsviskosität η sp/c (1%ige Lösung in MEK) der fluorhaltigen Elastomere, die in den vorangegangenen Referenzbeispielen 1 bis 4 erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1

Fluorhaltiges Elastomer	Ref.- bsp. 1	Ref.- bsp. 2	Ref.- bsp. 3	Ref.- bsp. 4
[Copolymer-Zusammensetzung]				
VdF (Mol-%)	54	54	55	78
HFP (Mol-%)	26	26	27	22
TFE (Mol-%)	20	20	19	
[Jod- und Bromgehalte]				
Jodgehalt (mmol/g)	0,033	0,015		
Bromgehalt (mmol/g)		0,016		
[Lösungsviskosität]				
η_{sp}/c (dl/g)	0,58	0,75	0,96	0,90

REFERENZBEISPIEL 5

10 g Ammoniumperfluorooctanoat, 2 g Natriumhydroxid und 5 l entionisiertes Wasser wurden in einen Autoklaven (Nettokapazität: 10 l) gefüllt und der Innenraum des Autoklaven wurde gründlich mit Stickstoffgas gespült. Danach wurden 7,65 g 1,4-Dijodperfluorbutan unter Druck zugesetzt.

Dann wurde ein Gasgemisch, das aus den folgenden Komponenten bestand, unter Druck eingeleitet, bis der Innendruck 20 kg/cm² Meßdruck erreicht hatte; die Innentemperatur wurde auf 70°C erhöht.

Vinylidenfluorid [VdF] 95 Mol-%
Chlortrifluorethylen [CTFE] 5 Mol-%

Danach wurde eine wäßrige Polymerisationsinitiator-Lösung, die 5 g Ammoniumpersulfat in 150 ml Wasser enthielt, unter Druck zu dem Autoklaven gegeben, um eine Polymerisationsreaktion zu initiieren, wodurch der Innendruck auf 25 kg/cm² Meßdruck erhöht wurde. Jedesmal wenn der Innendruck auf 20 kg/cm² Meßdruck fiel, wurde ein Gasgemisch auf VdF/CTFE (Molverhältnis = 95,5) unter Druck als zusätzliches Gas eingeleitet, bis der Innendruck 21 kg/cm² Meßdruck erreicht hatte. Die Einleitung des zusätzlichen Gases wurde wiederholt, bis die Feststoffkonzentration des gebildeten Latex 25 Gew.-% erreichte. Als die Feststoffkonzentration die gewünschten 25 Gew.-% erreichte, wurde unverzüglich nichtumgesetztes Gas aus dem Autoklaven gespült, um die Reaktion abubrechen.

Ein Teil des resultierenden wäßrigen Latex wurde mit einer wäßrigen 5-Gew.-%igen Kaliumalaun-Lösung vermischt, um das gebildete Copolymer auszufällen, worauf ein Waschen mit Wasser und Trocknung folgte. 1680 g (Polymerisationsrate: 80%) des resultierenden Copolymer-Fluorharzes wurden zur Bestimmung der Copolymer-Zusammensetzung (durch ¹⁹F-NMR), des Jodgehalts (durch Elementaranalyse) und der Lösungsviskosität η_{sp}/c [spezifische Viskosität einer 1-gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid (DMF) bei 35°C] zusammen mit Bestimmung des Schmelzpunktes (durch das DSC-Verfahren) untersucht.

REFERENZBEISPIEL 6

Das Verfahren von Referenzbeispiel 5 wurde wiederholt, außer daß 5,17 g 1-Brom-2-jodtetrafluorethan anstelle von 1,4-Dijodperfluorbutan verwendet wurden.

REFERENZBEISPIEL 7

Das Verfahren von Referenzbeispiel 6 wurde wiederholt, außer daß 5,0 g Ethylmalonat anstelle von 1-Brom-2-jodtetrafluorethan verwendet wurden.

REFERENZBEISPIEL 8

20 g Ammoniumperfluorooctanoat, 2 g Natriumhydroxid und 6 l entionisiertes Wasser wurden in einen Autoklaven (Nettokapazität: 10 l) gefüllt, der Innenraum des Autoklaven wurde mit Stickstoffgas gespült.

Danach wurde ein Gasgemisch, das aus den folgenden Komponenten bestand, unter Druck eingeführt, bis der Innendruck 24 kg/cm² Meßdruck erreichte. Danach wurden 10,0 g Ethylmalonat unter Druck zugesetzt. Durch Erhöhen der In-

temperatur auf 80°C wurde der Innendruck auf 37 kg/cm² Meßdruck erhöht.

	Vinylidenfluorid [VdF]	83,1 Mol-%
	Tetrafluorethylen [TFE]	5,9 Mol-%
5	Hexafluorpropen [HFP]	11,0 Mol-%

Danach wurde eine wäßrige Polymerisationsinitiator-Lösung, die 5 g Ammoniumpersulfat in 150 ml Wasser enthielt, unter Druck zu dem Autoklaven gegeben, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren. Jedesmal wenn der Innendruck auf 29 kg/cm² Meßdruck abfiel, wurde ein Gasgemisch aus VdF/TFE/HFP im Molverhältnis von 87,6/6,2/6,2 unter Druck als zusätzliches Gas eingeleitet, bis der Innendruck 30 kg/cm² Meßdruck erreichte. Die Einleitung von zusätzlichem Gas wurde wiederholt durchgeführt, bis die Feststoffkonzentration einer wäßrigen Dispersion, die aus der Polymerisation resultierte, 30 Gew.-% erreicht hatte. Unmittelbar nachdem nicht-umgesetztes Gas aus dem Autoklaven gespült worden war, folgte ein Abschrecken des Autoklaven, um die Polymerisationsreaktion abubrechen.

Ein Teil des resultierenden wäßrigen Latex wurde mit einer wäßrigen 5-Gew.-%igen Kaliumalaun-Lösung vermischt, um das gebildete Terpolymer zu koagulieren, worauf ein Waschen mit Wasser und ein Trocknen folgte. Die Lösungsviskosität η sp/c von 2600 g (Polymerisationsrate: 75%) des resultierenden Terpolymer-Fluorharzes wurde als spezifische Viskosität einer 1-gew.-%igen Lösung in Methylethylketon (MEK) bestimmt.

REFERENZBEISPIEL 9

Das Verfahren von Referenzbeispiel 4 wurde wiederholt, außer daß die Zusammensetzung des Gasgemisches, das vor Initiierung der Polymerisationsreaktion in den Autoklaven eingeleitet wurde, in VdF/HFP = 85/15 (Mol-%) geändert wurde und die Zusammensetzung des zusätzlichen Gases, das während der Polymerisation in den Autoklaven eingeleitet wurde, in VdF/HFP = 91/9 (Mol-%) geändert wurde. Außerdem wurde die Polymerisationsreaktionstemperatur auf 50°C geändert. Die Bestimmung die Lösungsviskosität η sp/c wurde als 1-Gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid durchgeführt.

REFERENZBEISPIEL 10

Das Verfahren von Referenzbeispiel 4 wurde wiederholt, außer daß die Zusammensetzung des Gasgemisches, das vor Initiierung der Polymerisationsreaktion in den Autoklaven geleitet wurde, in VdF/HFP = 90/10 (Mol-%) geändert wurde und die Zusammensetzung des zusätzlichen Gases, das während der Polymerisationsreaktion in den Autoklaven geleitet wurde, in VdF/HFP = 96/4 (Mol-%) geändert wurde. Außerdem wurde die Polymerisationsreaktionstemperatur in 50°C geändert. Die Bestimmung der Lösungsviskosität η sp/c wurde als 1-Gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid durchgeführt.

REFERENZBEISPIEL 11

Das Verfahren von Referenzbeispiel 4 wurde wiederholt, außer daß die Zusammensetzung des Gasgemisches, das vor Initiierung der Polymerisationsreaktion in den Autoklaven eingeleitet wurde, in VdF/HFP = 92/8 (Mol-%) geändert wurde und die Zusammensetzung des zusätzlichen Gases, das während der Polymerisationsreaktion in den Autoklaven eingeleitet wurde, in VdF/HFP = 97/3 (Mol-%) geändert wurde. Außerdem wurde die Polymerisationstemperatur auf 50°C geändert. Die Bestimmung der Lösungsviskosität η sp/c wurde als 1-Gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid durchgeführt.

Copolymer-Zusammensetzung, Jodgehalt (und Bromgehalt), Lösungsviskosität η sp/c (1%ige Lösung in DMF oder MEK) und Schmelzpunkt von Fluorharzen, die in den vorstehenden Referenzbeispielen 5 bis 11 erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 2

Fluorharz	Referenzbeispiel Nr.						
	5	6	7	8	9	10	11
[Copolymer-Zusammensetzung]							
VdF (Mol-%)	92	92	92	88	91	96	97
TFE (Mol-%)				6			
HFP (Mol-%)				6	9	4	3
CTFE (Mol-%)	8	8	8				
[Jod- und Bromgehalte]							
Jodgehalt (mmol/g)	0,020	0,011					
Bromgehalt (mmol/g)		0,010					
[Lösungsviskosität]							
η_{sp}/c (dl/g)	1,50	2,00	1,98	0,95	1,40	1,48	1,51
[Schmelzpunkt]							
DSC-Verfahren (°C)	151	155	153	111	110	147	152

BEISPIEL 1

Der wäßrige Latex von fluorhaltigem Elastomer, der in Referenzbeispiel 1 erhalten worden war, und der wäßrige Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 5 erhalten worden war, wurden unter Rühren in einem solchen Verhältnis vermischt, daß das Gewichtsverhältnis des ersteren zur dem letzteren 85/15 (Feststoffbasis) war. Zur Bewirkung einer Koagulation wurden die resultierende wäßrige Latexmischung zu einer 5-Gew.-%igen wäßrigen Kaliumalaun-Lösung gegeben. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen wurde die fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung A erhalten.

Die folgenden Formulierungs-Komponenten wurden walzgeknetet:

Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung	100 Gew.-Teile	40
MT Carbon Black	20 Gew.-Teile	
Zinkoxid	6 Gew.-Teile	
2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan	0,5 Gew.-Teile	
Triallylisocyanurat	4 Gew.-Teile	

Das Knetprodukt wurde einer Preßvernetzung bei 180°C für 5 min und einer Ofenvernetzung bei 200°C für 4 h unterzogen, um ein Vernetzungsformen für Folien und O-Ringe durchzuführen. Die resultierenden Vernetzungsformprodukte wurden zur Bestimmung der folgenden Eigenschaften untersucht:

(1) Verarbeitbarkeit

(a) Walzenverarbeitbarkeit: (Rollverarbeitbarkeit)

O: Gute Wickelbarkeit

Δ: Auftreten von Rissen an Rändern eines gewickelten Körpers

x: Schlechte Wickelbarkeit

(b) Formbarkeit

O: Gutes Formablösungsvermögen mit glatter Oberfläche des Formproduktes

Δ: Relativ gutes Formablösungsvermögen mit teilweise wenig glatter Oberfläche des Formproduktes

x: Verlust der Originalform eines aus der Form gelösten Formproduktes

(2) Physikalische Eigenschaften im Normalzustand

(a) Härte (Shore A) gemäß ASTM D-2240-81

(b) Zugfestigkeit bei der Dehnung von 100% gemäß ASTM D-412-83

(c) Zugfestigkeit nach ASTM D-412-83

(d) Dehnung nach ASTM D-412-83

BEISPIEL 2

- 5 Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß das Gewichtsverhältnis (Feststoffbasis) in 70/30 verändert wurde.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

- 10 Das fluorhaltige Elastomer, das aus dem wäßrigen Latex, der in Referenzbeispiel 1 erhalten worden war, erhalten worden war, wurde derselben Formulierung, demselben Kneten, derselben Vernetzung und derselben Untersuchung wie in Beispiel 1 unterworfen.

BEISPIEL 3

- 15 Der wäßrige Latex von fluorhaltigem Elastomer, der in Referenzbeispiel 2 erhalten worden war, und der wäßrige Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 6 erhalten worden war, wurden unter Rühren in einem solchen Verhältnis vermischt, daß das Gewichtsverhältnis des ersteren zu dem letzteren 85/15 (Feststoffbasis) war. Der resultierende wäßrige Latexmischung wurde zur Durchführung einer Koagulation zur einer 5-Gew.-%igen wäßrigen Kaliumalaun-Lösung gegeben. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen wurde eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung B erhalten.
- 20 Die folgenden Formulierungskomponenten wurden walzengeknetet:

- | | |
|-----------------------------------------|----------------|
| Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung | 100 Gew.-Teile |
| 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan | 1,1 Gew.-Teile |
| 25 Triallylisocyanurat | 3,6 Gew.-Teile |

- Das Knetprodukt wurde einer Preßvernetzung bei 180°C für 10 min und einer Ofenvernetzung bei 200°C für 20 h unter Durchführung eines Vernetzungsformens für Folien und O-Ringe unterzogen. Die resultierenden Vernetzungsformprodukte wurden zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit untersucht und die physikalischen Eigenschaften im Normalzustand und die Zusammendrückbarkeit bestimmt.
- 30

BEISPIEL 4

- 35 Das fluorhaltige Elastomer, das aus dem wäßrigen Latex von Referenzbeispiel 2 erhalten worden war, und das Fluorharz, das aus dem wäßrigen Latex von Referenzbeispiel 6 erhalten worden war, wurden im Gewichtsverhältnis des ersteren zu dem letzteren von 85/15 walzengeknetet, wobei eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung C erhalten wurde. Die resultierende fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung C wurde derselben Formulierung, demselben Kneten, derselben Vernetzung und derselben Bestimmung wie in Beispiel 3 unterworfen.

40

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

- Das fluorhaltige Elastomer, das aus dem wäßrigen Latex von Referenzbeispiel 2 erhalten worden war, wurde derselben Formulierung, demselben Kneten, derselben Vernetzung und derselben Bestimmung wie in Beispiel 3 unterzogen.

45

VERGLEICHBSBEISPIEL 3

- Das Verfahren von Beispiel 3 wurde wiederholt, außer daß der wäßrige Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 7 erhalten worden war, anstelle des wäßrigen Latex auf Fluorharz, der in Referenzbeispiel 6 erhalten worden war, unter Erhalt einer fluorhaltigen Copolymer-Zusammensetzung D verwendet wurde. Die resultierende fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung D wurde derselben Formulierung, demselben Kneten und demselben Vernetzen wie in Beispiel 3 unterzogen, allerdings wurden keine Formprodukte erhalten, die fähig waren, zur Beurteilung der physikalischen Eigenschaften getestet zu werden.
- 50

55

BEISPIEL 5

- Der wäßrige Latex aus fluorhaltigem Elastomer, der in Referenzbeispiel 3 erhalten worden war, und der wäßrige Latex auf Fluorharz, der in Referenzbeispiel 8 erhalten worden war, wurden unter Rühren in solchen Anteilen vermischt, daß das Gewichtsverhältnis des ersteren zum letzteren 85/15 (Feststoffbasis) war. Die resultierende wäßrige Latexmischung wurde zu einer wäßrigen 5-Gew.-%igen Kaliumalaun-Lösung gegeben, um eine Koagulation durchzuführen. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen wurde eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung E erhalten.
- 60

Die folgenden Formulierungskomponenten wurden miteinander walzengeknetet:

- | | |
|----------------------------------------|----------------|
| Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung | 100 Gew.-Teile |
| 65 MT Carbon Black | 30 Gew.-Teile |
| Calciumhydroxid | 5 Gew.-Teile |
| Magnesiumhydroxid | 3 Gew.-Teile |

DE 199 09 574 A 1

Bisphenol AF-Masterbatch (50 Gew.-%)
Benzyltriphenylphosphoniumchlorid-Master-
batch (35 Gew.-%)

4 Gew.-Teile
1,5 Gew.-Teile

Das Knetprodukt wurde einer Preßvernetzung bei 180°C für 10 min und einer Ofenvernetzung bei 230°C für 20 h unterworfen, um ein Vernetzungsformen für Folien und O-Ringe durchzuführen. Die resultierenden Vernetzungsformprodukte wurden zur Bestimmung der Verarbeitbarkeit, der physikalischen Eigenschaften im Normalzustand und der Zusammendrückbarkeit untersucht. Die beiden oben angegebenen Masterbatches wurden als Masterbatches für ein fluorhaltiges Elastomer mit einer Copolymer-Zusammensetzung VdF-HFP (Molverhältnis: 75 : 25) und einem η sp/c-Wert von 1,0 dl/g (1-Gew.-%ige Lösung in MEK bei 35°C) verwendet.

VERGLEICHBSPIEL 4

Das fluorhaltige Elastomer, das aus dem wäßrigen Latex von Beispiel 3 erhalten worden war, wurden derselben Formulierung, demselben Kneten, demselben Vernetzen und derselben Bestimmung wie in Beispiel 5 unterworfen.

VERGLEICHBSPIEL 5

Das Verfahren von Beispiel 5 wurde wiederholt, außer daß der wäßrige Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 7 erhalten worden war, anstelle des wäßrigen Latex auf Fluorharz, der in Referenzbeispiel 8 erhalten worden war, verwendet wurde, um eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung F zu erhalten. Die resultierende fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung F wurde derselben Formulierung, demselben Kneten und demselben Vernetzen unterworfen, allerdings wurden keine Formprodukte erhalten, die geeignet waren, zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften untersucht zu werden.

Die Resultate der Bestimmung in den vorangegangenen Beispielen 1 bis 5 und den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 4 sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben.

TABELLE 3

Testpunkte	Bsp. 1	Bsp. 2	Vgl.- bsp. 1	Bsp. 3	Bsp. 4	Vgl.- bsp. 2	Bsp. 5	Vgl.- bsp. 4
[Verarbeitbarkeit]								
Walzenverarbeit- barkeit	o	o	Δ	o	o	x	o	Δ
Formbarkeit	o	o	Δ	o	o	Δ	o	o
[Physikalische Eigenschaften im Normalzustand]								
Härte (Shore A)	75	79	70	64	65	52	73	68
Zugfestigkeit bei Dehnung von 100 % (MPa)	6,9	9,8	3,8	2,5	2,2	1,2	6,9	4,0
Zugfestigkeit (MPa)	19,0	20,1	17,7	13,1	12,9	11,4	18,8	16,8
Dehnung (%)	350	350	350	390	380	470	310	320
[Zusammendrück- barkeit]								
200°C für 70 h (%)	39	37	38	41	44	43	28	29

Für die vorliegenden fluorhaltigen Copolymer-Zusammensetzungen kann aus den vorstehend genannten Resultaten folgendes geschlossen werden:

- (1) Durch Vermischen eines fluorhaltigen Elastomers mit einem Fluorharz, die Reaktionsstellen haben, die fähig sind, über ein übliche Vernetzungsmittel mit dem zuerst genannten zu reagieren, können die Zugfestigkeit bei Deh-

nung von 100% und die Zugfestigkeit ohne irgendeine Verschlechterung der Dehnung verbessert werden (siehe Beispiele 1 und 2 gegenüber Vergleichsbeispiel 1, Beispiel 3 gegenüber Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 5 gegenüber Vergleichsbeispiel 4).

(2) Ohne Reaktionsstellen, die fähig sind, mit dem üblichen Vernetzungsmittel zu reagieren, ist es andererseits schwierig Vernetzungsformprodukte zu erhalten (siehe Beispiel 3 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 3 und Beispiel 5 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 5).

(3) Walzenverarbeitbarkeit (Rollverarbeitbarkeit) und Formbarkeit des fluorhaltigen Elastomers können verbessert werden. Es ist keine äußere Wärmezufuhr während des Knetens erforderlich (siehe Beispiel 1 und 2 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1, Beispiel 3 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 5 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 4).

BEISPIEL 6

Der wäßrige Latex von fluorhaltigem Elastomer, der in Referenzbeispiel 4 erhalten worden war, und der wäßrige Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 10 erhalten worden war, wurden unter Rühren in solchen Anteilen miteinander vermischt, daß das Gewichtsverhältnis des ersteren zu dem letzteren 85/15 (Feststoffbasis) war. Die resultierende wäßrige Latexmischung wurde zu einer wäßrigen 5-Gew.-%igen Kaliumalaun-Lösung gegeben, um eine Koagulation zu bewirken. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen wurde eine fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung G erhalten.

Die folgenden Formulierungskomponenten wurden walzengeknetet:

Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung	100 Gew.-Teile
MT Carbon Black	30 Gew.-Teile
Calciumhydroxid	5 Gew.-Teile
Magnesiumhydroxid	3 Gew.-Teile
Bisphenol AF-Masterbatch (50 Gew.-%)	4 Gew.-Teile
Benzyltriphenylphosphoniumchlorid-Masterbatch (35 Gew.-%)	1,5 Gew.-Teile

Das Knetprodukt wurde einem Preßvernetzen bei 180°C für 10 min und einer Ofenvernetzung bei 230°C für 20 h unterzogen, um ein Vernetzungsformen für Folien und O-Ringe durchzuführen. Die Vernetzungsformprodukte wurden zur Bestimmung der Vernetzungscharakteristika, Verarbeitbarkeit, der physikalischen Eigenschaften im Normalzustand, der Tieftemperatur-Charakteristika und der Zusammendrückbarkeit untersucht. Die beiden oben genannten Masterbatches wurden als Masterbatches eines fluorhaltigen Elastomers von Referenzbeispiel 4 verwendet.

(1) Vernetzungscharakteristika

Durch Durchführung einer Vernetzung bei 180°C für 10 min wurde die Mindestdrehkraft (M_1), die maximale Drehkraft (M_H) und die Zeit, die zum Erreichen von 90% der maximalen Drehkraft ($t_{c 90}$) notwendig ist, mit einem Meßgerät mit oszillierender Scheibe, Modell ASTM-100, erhältlich von Toyo Seiki K.K., Japan gemessen.

(2) Tieftemperatur-Charakteristika

TR-10-Wert und der TR-70-Wert wurden gemessen und die Differenz zwischen ihnen gemäß ASTM D-1329 errechnet.

BEISPIEL 7

Das Verfahren von Beispiel 6 wurde wiederholt, außer daß der wäßrige Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 11 erhalten worden war, anstelle des wäßrigen Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 10 erhalten worden war, verwendet wurde.

BEISPIEL 8

Das Verfahren von Beispiel 6 wurde wiederholt, außer daß der wäßrige Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 9 erhalten worden war, anstelle des wäßrigen Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 10 erhalten worden war, verwendet wurde.

BEISPIEL 9

In Beispiel 6 wurde der wäßrige Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 5 erhalten worden war, anstelle des wäßrigen Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 10 erhalten worden war, verwendet.

BEISPIEL 10

Die in Beispiel 1 erhaltenen Vernetzungsformprodukte wurden zur Bestimmung der Vernetzungscharakteristika und Niedertemperatur-Charakteristika in der gleichen Weise wie in Beispiel 6 untersucht. Die Bestimmungen sind in der fol-

DE 199 09 574 A 1

genden Tabelle 4 zusammen mit den Bestimmungen anderer Testpunkte (siehe Tabelle 3) angegeben.

VERGLEICHBSBEISPIEL 6

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß der wäßrige Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 11 erhalten worden war, anstelle des wäßrigen Latex aus Fluorharz, der in Referenzbeispiel 5 erhalten worden war, verwendet wurde und die Formulierung, das Kneten, die Vernetzung und die Bestimmung in der gleichen Weise wie in Beispiel durchgeführt wurden. 5

VERGLEICHBSBEISPIEL 7

10

Das fluorhaltige Elastomer, das aus dem wäßrigen Latex von Referenzbeispiel 4 erhalten worden war, wurde derselben Formulierung, demselben Kneten, demselben Vernetzen und derselben Bestimmung wie in Beispiel 6 unterworfen.

VERGLEICHBSBEISPIEL 8

15

Das fluorhaltige Elastomer, das aus dem wäßrigen Latex von Referenzbeispiel 1 erhalten worden war, wurden derselben Formulierung, demselben Kneten, demselben Vernetzen und derselben Bestimmung wie in Beispiel 6 unterworfen. Einige der Bestimmungen sind in Tabelle 3 als Vergleichsbeispiel 1 angegeben.

Die Resultate der Bestimmungen für Beispiele 6 bis 10 und Vergleichsbeispiele 6 bis 8 sind in der folgenden Tabelle 4 angegeben. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABELLE 4

5	Testpunkte	Bsp. Nr. 6	Bsp. Nr. 7	Bsp. Nr. 8	Bsp. Nr. 9	Bsp. Nr. 10	Vgl.- bsp. Nr. 6	Vgl.- bsp. Nr. 7	Vgl.- bsp. Nr. 8
10	[Verarbeitbarkeit]								
	Walzenverarbeit- barkeit	o	o	o	o	o	o	Δ	Δ
15	Formbarkeit	o	o	o	Δ	o	Δ	o	Δ
20	[Vernetzungs- charakteristika]								
	M _L (dN·m)	1,4	1,6	1,5	1,3	0,9	0,7	1,4	0,7
	M _H (dN·m)	21,8	21,0	22,2	19,8	23,4	21,9	22,4	23,4
25	tc90 (min)	2,20	3,44	1,98	2,90	1,43	1,88	1,82	1,58
30	[Physikalische Eigenschaften im Normalzustand]								
	Härte (Shore A)	77	79	75	80	75	75	72	70
35	Zugfestigkeit bei Deh- nung von 100 % (MPa)	8,3	8,8	7,0	6,8	6,9	5,0	5,2	3,8
40	Zugfestigkeit (MPa)	16,5	16,7	15,0	15,5	19,0	18,0	14,8	17,7
	Dehnung (%)	220	230	230	220	350	350	220	350
45	[Tieftemperatur- charakteristika]								
	TR-10 (°C)	-17,0	-17,7	-16,6	-17,6	-8,0	-7,8	-17,9	-7,9
50	TR-70 (°C)	-5,0	-7,0	-2,1	-0,3	-2,7	+2,2	-7,0	-2,9
	[TR-70]-[TR-10] (°C)	12,0	10,7	14,5	17,3	5,3	10,0	10,9	5,0
55	[Zusammendrück- barkeit]								
60	150°C für 70 h (%)	10	10	15	20	26	37	10	25
	200°C für 70 h (%)	12	15	15	17	39	43	15	38

Aus den vorstehenden Resultaten kann das folgende geschlossen werden:

(1) Polyol-Vernetzungssystem

Im Fall einer Verwendung von Fluorharzen, die einen höheren Schmelzpunkt, z. B. Beispiel 6 (T_m: 147°C) und Bei-

spiel 7 (T_m: 152°C) als der des Fluorharzes, z. B. Beispiel 8 (T_m: 110°C) haben, sind die Tieftemperaturcharakteristika, insbesondere der TR-70-Wert verbessert. Der Verbesserungsgrad steigt mit steigendem Schmelzpunkt des Fluorharzes.

Im Gegensatz zu einer Verwendung von VdF-CTFE-Copolymer, das einen hohen Schmelzpunkt, aber eine schlechte Polyol-Vernetzbarkeit hat, als Fluorharz, ist VdF-HFP-Copolymerharz hinsichtlich Formbarkeit und Tieftemperaturcharakteristika (TR-70-Wert) hervorragend.

5

(2) Peroxid-Vernetzungssystem

Ein Vergleich von Beispiel (T_m: 151°C) mit Vergleichsbeispiel 6 (T_m: 152°C), die Fluorharze mit im wesentlichen denselben Schmelzpunkten verwenden, zeigt, daß das erstere, das Peroxid-Vernetzungsstellen hat, hinsichtlich der Tieftemperaturcharakteristika (TR-70-Wert) dem letzteren, das keine solchen Vernetzungsstellen hat, überlegen ist und auch in der Formbarkeit und den Charakteristika des Zusammendrückens überlegen ist.

10

Patentansprüche

15

1. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung, die ein fluorhaltiges Elastomer und ein Fluorharz, die beide Reaktionsstellen haben, welche fähig sind, mit einem üblichen Vernetzungsmittel zu reagieren, umfaßt.
2. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das fluorhaltige Elastomer, das Reaktionsstellen hat, welche fähig sind, mit einem üblichen Vernetzungsmittel zu reagieren, ein Copolymer ist, das mindestens ein Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen, und mindestens ein Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexafluorpropen, Chlortrifluorethylen und Perfluor (Niederalkylvinylether), der eine Niederalkyl-Gruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen hat, umfaßt.
3. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 2, in der das fluorhaltige Elastomer ein Terpolymer aus Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen-Tetrafluorethylen ist.
4. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 2, in der das fluorhaltige Elastomer ein Copolymer aus Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen ist.
5. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Fluorharz, das Reaktionsstellen hat, welche fähig sind, mit einem üblichen Vernetzungsmittel zu reagieren, ein Copolymer ist, das mindestens ein Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen, und mindestens ein Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexafluorpropen, Chlortrifluorethylen und Perfluor (Niederalkylvinylether), der eine Niederalkyl-Gruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen hat, umfaßt.
6. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 5, in der das Fluorharz in Copolymer aus Vinylidenfluorid-Chlortrifluorethylen ist.
7. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 5, in der das Fluorharz ein Terpolymer aus Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen-Tetrafluorethylen ist.
8. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 5, in der das Fluorharz ein Copolymer aus Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen ist.
9. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 5, in der das Fluorharz einen Erweichungspunkt von nicht weniger als 120°C hat.
10. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das fluorhaltige Elastomer und das Fluorharz beide Reaktionsstellen haben, die fähig sind, mit einem Vernetzungsmittel auf Peroxid-Basis zu reagieren.
11. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 10, in der die Reaktionsstellen, die fähig sind, mit einem Vernetzungsmittel auf Peroxid-Basis zu reagieren, mindestens eine der Gruppen Jod-Gruppen und Brom-Gruppen sind.
12. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das fluorhaltige Elastomer und das Fluorharz beide Reaktionsstellen haben, die fähig sind, mit einem Vernetzungsmittel auf Polyol-Basis zu reagieren.
13. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 12, in der die Reaktionsstellen, die fähig sind, mit einem Vernetzungsmittel auf Polyol-Basis zu reagieren, Hexafluorpropen-Vinyliden-Bindungen sind, die fähig sind, durch eine Dehydrofluorierungsreaktion intramolekulare Doppelbindungen zu bilden.
14. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Zusammensetzung durch Vermischen eines wäßrigen Latex des fluorhaltigen Elastomers mit einem wäßrigen Latex des Fluorharzes, gefolgt von einer Koagulation, hergestellt wird.
15. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Zusammensetzung durch trockenes Vermischen des fluorhaltigen Elastomers mit dem Fluorharz hergestellt wird.
16. Fluorhaltige Copolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Verwendung als Formmassen für Dichtungsmaterialien.

60

65

- Leerseite -